

13.06.03

10/516296

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPA 08F

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月 4日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-027251  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-027251]

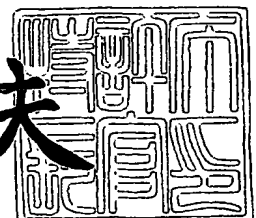
出願人 ダイキン工業株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 38402JP

【提出日】 平成15年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D213/00  
C07D233/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社

    【氏名】 足達 健二

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社

    【氏名】 黒木 克親

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社

    【氏名】 坂巻 優子

【特許出願人】

    【識別番号】 000002853

    【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065215

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三枝 英二

    【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076510

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-177036

【出願日】 平成14年 6月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

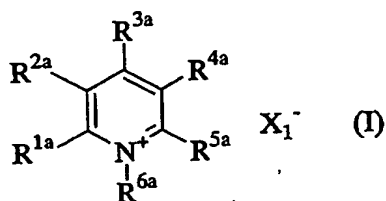
【発明の名称】 常温溶融塩、その製造方法及びその用途

【特許請求の範囲】

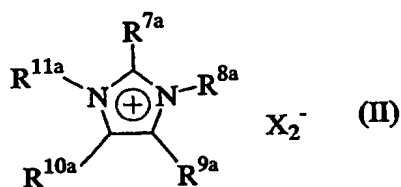
【請求項 1】 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも 2 種類の有機塩の混合物からなり、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示すことを特徴とする常温溶融塩。

【請求項 2】 少なくとも 2 種類の有機塩が、式 (I)、式 (II)、式 (III) 及び式 (IV) からなる群から選ばれる有機塩である請求項 1 に記載の常温溶融塩。

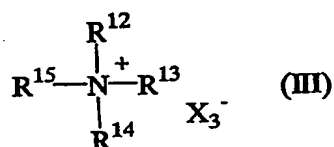
【化 1】



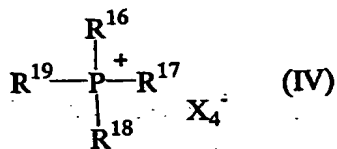
【化 2】



【化 3】



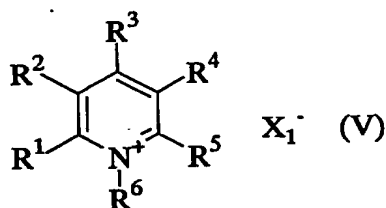
【化4】



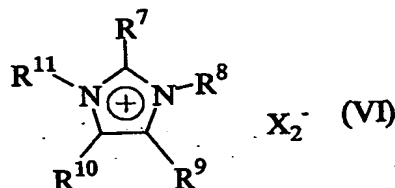
(式中、R<sup>1a</sup>~R<sup>5a</sup>、R<sup>7a</sup>、R<sup>9a</sup>及びR<sup>10a</sup>は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、R<sup>8a</sup>は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、R<sup>6a</sup>、R<sup>11a</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>は、同一又は異なって、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接する窒素原子とともに含窒素脂肪族複素環を形成してもよく、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接するリン原子とともに含リン脂肪族複素環を形成してもよい。X<sub>1</sub><sup>-</sup>、X<sub>2</sub><sup>-</sup>、X<sub>3</sub><sup>-</sup>及びX<sub>4</sub><sup>-</sup>は、プレnstेटド酸の共役塩基を表す。)

【請求項3】 少なくとも2種類の有機塩のうち、少なくとも1つが、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる有機塩である請求項1又は2に記載の常温熔融塩:

【化5】



## 【化 6】



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、R<sup>8</sup>は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表し、X<sub>1</sub><sup>-</sup>及びX<sub>2</sub><sup>-</sup>は、ブレンステッド酸の共役塩基を表す)。

【請求項4】 少なくとも2種類の有機塩のうち、少なくとも1つが常温で固体の有機塩である請求項1又は2に記載の常温溶融塩。

【請求項5】 少なくとも2種類の有機塩のうち、少なくとも1つが、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である請求項1、2、3又は4に記載の常温溶融塩。

【請求項6】 少なくとも2種類の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である請求項1又は2に記載の常温溶融塩。

【請求項7】 少なくとも2種類の有機塩のすべてが、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である請求項1、2又は6に記載の常温溶融塩。

【請求項8】 式(V)及び式(VI)において、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、R<sup>8</sup>がアルキル基を表し、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>が、同一又は異なって、それぞれ、式：-CH<sub>2</sub>R<sup>12</sup>で示される基(R<sup>12</sup>は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基

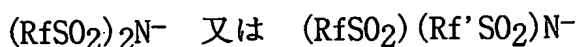
を表す)である請求項7に記載の常温溶融塩。

【請求項9】 少なくとも2種類の有機塩のすべてが、式(V)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である請求項7又は8に記載の常温溶融塩。

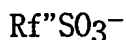
【請求項10】 少なくとも2種類の有機塩のすべてが、式(VI)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である請求項7又は8に記載の常温溶融塩。

【請求項11】 少なくとも2種類の有機塩が、式(V)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩、及び式(VI)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩である請求項7又は8に記載の常温溶融塩。

【請求項12】 少なくとも2種類の有機塩が、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる2種類の常温で固体の有機塩であり、一方の有機塩が一般式：



(式中、Rf及びRf'は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)  
で表されるアニオン部分を有し、他方の有機塩が一般式：



(式中、Rf''はポリフルオロアルキル基を表す)  
で表されるアニオン部分を有している請求項1～11のいずれかに記載の常温溶融塩。

【請求項13】 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示すことを特徴とする常温溶融塩。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載の常温溶融塩を含有する電解液。

【請求項15】 請求項14に記載の電解液、正極、負極、及びセパレータを含有する電池。

【請求項16】 非水系リチウム二次電池である請求項15に記載の電池。

【請求項17】 請求項1～13のいずれかに記載の常温溶融塩からなる有機反応溶媒。



【請求項 18】 請求項 1～13 のいずれかに記載の常温溶融塩からなる抽出溶媒。

【請求項 19】 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも 2 種類の有機塩を混合することを特徴とする、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示す常温溶融塩の製造方法。

【請求項 20】 式 (I)～式 (IV) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種類の有機塩を混合することを特徴とする請求項 19 に記載の常温溶融塩の製造方法。

【請求項 21】 少なくとも 2 種類の有機塩のうち、少なくとも 1 つが常温で固体の有機塩である請求項 19 又は 20 に記載の常温溶融塩の製造方法。

【請求項 22】 少なくとも 2 種類の有機塩のうち、すべて常温で固体の有機塩である請求項 19 又は 20 に記載の常温溶融塩の製造方法。

【請求項 23】 式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる少なくとも 2 種類の常温で固体の有機塩を混合することを特徴とする請求項 19 に記載の常温溶融塩の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、2 種類以上の有機塩を混合してなる常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

常温溶融塩は、比較的高い導電率や広い電位窓をもち、不燃性、不揮発性という従来の電解質系とは異なるユニークな特性を有することから電池電解質としての可能性が検討されている。また、常温溶融塩は極性が高く、多くの有機、無機化合物を溶かすので、環境に優しいグリーンな溶媒として、有機、無機反応、触媒反応、生化学的反應、液-液抽出分離、電気化学などの分野への適用も検討されている。しかしながら、一般に常温では液体であってもさらに低温にすると固体となる融点の比較的高い常温溶融塩が多く、さらに広く用途を拡大していくた

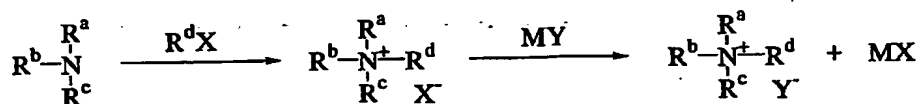
めには、一層融点の低い有機塩が必要である。

【0003】

これら常温溶融塩の合成方法は、一般的に二つのステップからなっている。第一ステップは第四級化反応、続く第二ステップは、アニオン交換である。例えばイミダゾール誘導体にハロゲン化アルキルを反応させてイミダゾリウム塩とした後、適切な溶融塩形成能のあるアニオンに交換する方法である。

【0004】

【化7】



【0005】

しかしながら、常温溶融塩は液体であるが揮発性がなく蒸留ができないため、精製方法に問題がある。例えば、上記式の副生成物である塩 (MX) を効率よく分離するには高価な銀塩を利用する方法 (非特許文献1 参照) や、溶解性の違いを利用する方法 (特許文献1 参照)、第3級アミンを有機酸で中和しプロトン付加によってオニウム塩化する方法 (非特許文献2～4を参照) が提案されているが、塩交換による方法、溶解性の違いにより精製する方法は、いずれもコストや効率面において欠点があり、プロトン塩として合成する方法は、簡便だがアルキル塩に比べ性能は低下する。

【0006】

【特許文献1】

特開平8-259543号公報

【0007】

【非特許文献1】

J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992), 96

【0008】

【非特許文献2】

Electrochim. Acta, 45, 1291 (2000)

【0009】

【非特許文献3】

J. Electrochem. Soc., 147, 4168 (2000)

【0010】

【非特許文献4】

Electrochem. Solid-State Lett., 4, E25 (2001)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、2種類の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示す常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、下記の常温溶融塩を見出してその目的を達成し本発明を完成するに至った。

【0013】

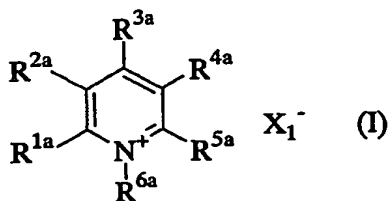
すなわち、本発明は、下記の項1～項23に関する。

項1 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩の混合物からなり、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示すことを特徴とする常温溶融塩。

項2 少なくとも2種類の有機塩が、式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)からなる群から選ばれる有機塩である項1に記載の常温溶融塩。

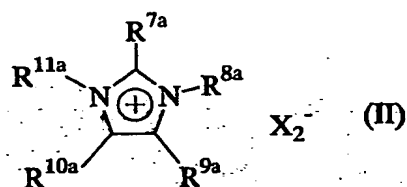
【0014】

【化8】



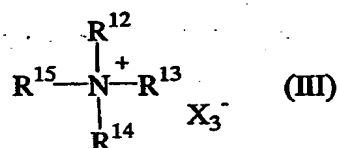
【0015】

【化9】



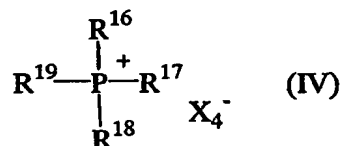
【0016】

【化10】



【0017】

【化11】



【0018】

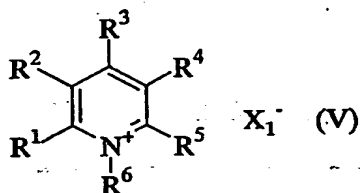
(式中、R<sup>1a</sup>～R<sup>5a</sup>、R<sup>7a</sup>、R<sup>9a</sup>及びR<sup>10a</sup>は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、R<sup>8a</sup>は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、R<sup>6a</sup>、R<sup>11a</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>は、同一又は異なって、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接する窒素原子とともに含窒素脂肪族複素環を形成してもよく、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し

隣接するリン原子とともに含リン脂肪族複素環を形成してもよい。 $X_1^-$ 、 $X_2^-$ 、 $X_3^-$ 及び $X_4^-$ は、プレnstेटド酸の共役塩基を表す。)

項3 少なくとも2種類の有機塩のうち、少なくとも1つが、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる有機塩である項1又は2に記載の常温溶融塩:

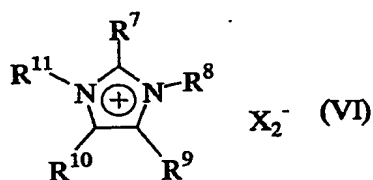
【0019】

【化12】



【0020】

【化13】



【0021】

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、又はアラルキロキシ基を表し、 $R^8$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 $R^6$ 及び $R^{11}$ は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10のアルキル基を表し、 $X_1^-$ 及び $X_2^-$ は、プレnstेटド酸の共役塩基を表す)。

項4 少なくとも2種類の有機塩のうち、少なくとも1つが常温で固体の有機塩である項1又は2に記載の常温溶融塩。

項5 少なくとも2種類の有機塩のうち、少なくとも1つが、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である項1、2、3又は4に記

載の常温溶融塩。

項 6 少なくとも 2 種類の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である項 1 又は 2 に記載の常温溶融塩。

項 7 少なくとも 2 種類の有機塩のすべてが、式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である項 1、2 又は 6 に記載の常温溶融塩。

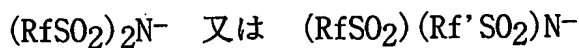
項 8 式 (V) 及び式 (VI) において、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、 $R^8$  がアルキル基を表し、 $R^6$  及び  $R^{11}$  が、同一又は異なって、それぞれ、式： $-\text{CH}_2\text{R}^{12}$  で示される基 ( $R^{12}$  は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数 1 ～ 9 のアルキル基を表す) である項 7 に記載の常温溶融塩。

項 9 少なくとも 2 種類の有機塩のすべてが、式 (V) からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である項 7 又は 8 に記載の常温溶融塩。

項 10 少なくとも 2 種類の有機塩のすべてが、式 (VI) からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である項 7 又は 8 に記載の常温溶融塩。

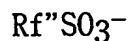
項 11 少なくとも 2 種類の有機塩が、式 (V) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の常温で固体の有機塩、及び式 (VI) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の常温で固体の有機塩である項 7 又は 8 に記載の常温溶融塩。

項 12 少なくとも 2 種類の有機塩が、式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる 2 種類の常温で固体の有機塩であり、一方の有機塩が一般式：



(式中、 $\text{Rf}$  及び  $\text{Rf}'$  は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)

で表されるアニオン部分を有し、他方の有機塩が一般式：



(式中、 $\text{Rf}''$  はポリフルオロアルキル基を表す)

で表されるアニオン部分を有している項 1 ～ 11 のいずれかに記載の常温溶融塩。

項 13 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも 2 種類の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有機塩よりも低

い融点又は凝固点を示すことを特徴とする常温溶融塩。

項14 項1～13のいずれかに記載の常温溶融塩を含有する電解液。

項15 項14に記載の電解液、正極、負極、及びセパレータを含有する電池。

項16 非水系リチウム二次電池である項15に記載の電池。

項17 項1～13のいずれかに記載の常温溶融塩からなる有機反応溶媒。

項18 項1～13のいずれかに記載の常温溶融塩からなる抽出溶媒。

項19 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩を混合することを特徴とする、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示す常温溶融塩の製造方法。

項20 式(V)～式(IV)からなる群から選ばれる少なくとも2種類の有機塩を混合することを特徴とする項19に記載の常温溶融塩の製造方法。

項21 少なくとも2種類の有機塩のうち、少なくとも1つが常温で固体の有機塩である項19又は20に記載の常温溶融塩の製造方法。

項22 少なくとも2種類の有機塩のうち、すべて常温で固体の有機塩である項19又は20に記載の常温溶融塩の製造方法。

項23 式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる少なくとも2種類の常温で固体の有機塩を混合することを特徴とする項19に記載の常温溶融塩の製造方法。

## 【0022】

### 【発明の実施の形態】

#### 本発明の常温溶融塩

本発明の常温溶融塩における常温とは、20℃から30℃程度の温度範囲内を意味する。本発明における「常温で固体である有機塩」とは、20℃から30℃程度の温度範囲内で固体となる有機塩を意味し、「常温溶融塩」とは、20℃から30℃程度の範囲内で液体となる有機塩をいう。なお、上記に示す温度はいずれも常圧下での温度を表す。

## 【0023】

本発明の常温溶融塩は、有機塩のアニオン部分とカチオン部分がいずれも異なる2種以上の有機塩を混合することにより、著しい結晶析出点降下（凝固点降下

）が生じ、より凝固点の低い常温で液体の混合有機塩（常温溶融塩）として得ることができる。すなわち、本発明の常温溶融塩は、原料の有機塩のすべてにおいてアニオン部分とカチオン部分が相違していることを特徴とする。

#### 【0024】

ここで、アニオン部分とは、原料である有機塩を構成する負に帯電した化合物を意味し、カチオン部分とは、原料である有機塩を構成する正に帯電した化合物を意味する。なお、カチオン部分は、後述の有機物から構成される。

#### 【0025】

原料である2種以上の有機塩のうち少なくとも1つが式（V）及び式（VI）からなる群から選ばれる有機塩であってもよい。

#### 【0026】

また、原料である2種以上の有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であってもよい。

#### 【0027】

本発明の常温溶融塩は、具体的には、式（I）、式（II）、式（III）及び式（IV）からなる群から選ばれる、少なくとも2種類の有機塩を混合して得ることができる。原料である2種類以上の有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であってもよい。

#### 【0028】

本発明の常温溶融塩は、好ましくは、式（V）及び式（VI）からなる群から選ばれる、少なくとも2種類の有機塩を混合して得ることができる。原料である2種類以上の有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であってもよい。

#### 【0029】

また、本発明の常温溶融塩は、式（V）からなる群から選ばれる、少なくとも2種類の有機塩を混合して得ることができる。原料である2種類以上の有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であってもよい。

#### 【0030】

また、本発明の常温溶融塩は、式（VI）からなる群から選ばれる、少なくとも



2種類の有機塩を混合して得ることができる。原料である2種類以上の有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であってもよい。

#### 【0031】

さらに、本発明の常温溶融塩は、式(V)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩、及び式(VI)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩を混合して得ることができる。

#### 【0032】

式(I)～(IV)の各置換基は、それぞれ前記に定義される通りであるが、その具体例を下記に示す。

#### (i) R1a～R5a、R7a、R9a又はR10aについて

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

#### 【0033】

アルキル基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、ネオペンチル、イソヘキシル等の直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基が例示される。

#### 【0034】

シクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～10のシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の炭素数3～6のシクロアルキル基が例示される。

#### 【0035】

複素環基としては、例えば、単環の窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を有する3～6員の脂肪族又は芳香族複素環基が挙げられる。具体的には、アジリジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、テトラヒドロピラニル、ピリジニル、フリル、チエニル等が例示される。複素環基には、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル等のアルキル基；トリフルオロメチル等のハロアルキル基；

メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル等のアリール基等の置換基が結合していてもよい。

#### 【0036】

ハロアルキル基としては、例えば、少なくとも1つの水素がハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。好ましくは、少なくとも1つの水素がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル、テトラフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、2-（パーフルオロオクチル）エチル、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル等が例示される。より好ましくは、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル、テトラフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル等の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

#### 【0037】

アラルキル基としては、例えば、炭素数7～10のアラルキル基が挙げられる。具体的には、2-フェニルエチル、ベンジル、1-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル等が例示される。

#### 【0038】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。アリール基は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル等のアルキル基；トリフルオロメチル等のハロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル等のアリール基等の置換基が結合していてもよい。

#### 【0039】

アルコキシ基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルコキシ基が挙げられる。好ましくは、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ

シ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルコキシ基が例示される。

#### 【0040】

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基が挙げられる。

#### 【0041】

アラルキルオキシ基としては、例えば、炭素数7～10のアラルキルオキシ基が挙げられる。具体的には、2-フェニルエチルオキシ、ベンジルオキシ、1-フェニルエチルオキシ、3-フェニルプロピルオキシ、4-フェニルブチルオキシ等が例示される。

#### (ii) R<sup>8a</sup>について

アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、及びアリール基としては、上述のものが挙げられる。

#### (iii) R<sup>6a</sup>、R<sup>11a</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>又はR<sup>19</sup>について

アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、及びアリール基としては、上述のものが挙げられる。

#### 【0042】

特に、R<sup>6a</sup>及びR<sup>11a</sup>がハロアルキル基の場合は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基が好ましく、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のポリフルオロアルキル基等が挙げられる。具体的には、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基としては、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロノニル、パーフルオロデシル等が例示される。直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のポリフルオロアルキル基としては、上記のアルキル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、具体的にはCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、H(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>

、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 等が例示される。

【0043】

とりわけ、好ましい $\text{R}^6$ および $\text{R}^{11}$ としては、式： $-\text{CH}_2\text{R}^{12}$  ( $\text{R}^{12}$ は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す)で示される基が挙げられる。 $\text{R}^{12}$ としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_5$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2$ 等の少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のものがより好ましい。

【0044】

$\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 及び $\text{R}^{15}$ からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接する窒素原子とともに含窒素脂肪族複素環を形成する場合、該含窒素脂肪族複素環としては、3～10員の該含窒素脂肪族複素環が挙げられ、具体的には、アジリジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、パーヒドロ-2H-アゼピン等が例示される。

【0045】

$\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接するリン原子とともに含リン脂肪族複素環を形成する場合、該含リン脂肪族複素環としては、3～10員の該含リン脂肪族複素環が挙げられ、具体的には、ホスフィラン、ホスフェタン、ホスホール等が例示される。

(vi)  $\text{X}_1^-$ 、 $\text{X}_2^-$ 、 $\text{X}_3^-$ 又は $\text{X}_4^-$ について

$\text{X}_1^-$ 、 $\text{X}_2^-$ 、 $\text{X}_3^-$ 又は $\text{X}_4^-$ は、それぞれ、原料である有機塩のアニオン部分を意味する。共役塩基を生成するブレンステッド酸としては、例えば、硫酸、モノメチル硫酸、モノエチル硫酸などの硫酸とそのモノエステル；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、一般式： $\text{Rf}''\text{SO}_3\text{H}$  (式中、 $\text{Rf}''$ はポリフルオロアルキル基を表す)で示される酸等のスルホン酸；一般式： $(\text{RfSO}_2)_2\text{NH}$ 又は $(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)\text{NH}$  (式中、 $\text{Rf}$ 及び $\text{Rf}'$ は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)で示されるス

ルホン酸イミド；ギ酸、酢酸、酪酸、吉草酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロ酪酸、パーフルオロオクタン酸、3H-オクタフルオロ酪酸、トリクロロ酢酸等のカルボン酸； $\text{HB}(\text{OCOCF}_3)_4$ 、 $\text{HB}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{HBPh}_4$ 、 $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{HB}(\text{p-}\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4$ 、 $\text{HB}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ 、 $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{HC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等の有機酸； $\text{HBF}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HSbF}_6$ 、 $\text{HAsF}_6$ 、 $\text{HBCl}_4$ 、 $\text{HBCl}_3\text{F}$ 、 $\text{HSbCl}_6$ 、 $\text{HSbCl}_5\text{F}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HAICl}_4$ 、 $\text{HAICl}_2\text{Cl}$ 等の無機酸等の強い酸性度のブレンステッド酸を例示することができる。

#### 【0046】

ここで、 $\text{Rf}$ 、 $\text{Rf}'$ 及び $\text{Rf}''$ で示されるポリフルオロアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、或いは少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、トリフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル等が例示される。

#### 【0047】

一般式： $\text{Rf}''\text{SO}_3\text{H}$ で示される酸の具体例としては、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 等が例示される。

#### 【0048】

スルホン酸イミドの具体例としては、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NH}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NH}$ 等が例示される。

#### 【0049】

なお、本発明の常温溶融塩の原料である有機塩は、すべて異なるアニオン部分（ブレンステッド酸の共役塩基）を有していることは、前述の通りである。

#### 【0050】

本発明の常温溶融塩の原料である有機塩として好ましくは、式(V)及び式(VI)における $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、 $\text{R}^8$ がアルキル基を表し、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^{11}$ が、同一又は異なって、それぞれ、式： $-\text{CH}_2\text{R}^{12}$ で示される基（ $\text{R}^{12}$ は、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐

鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す)で表される有機塩が挙げられる。

#### 【0051】

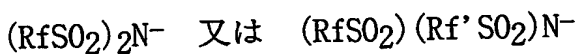
式(V)及び式(VI)の有機塩の各置換基として、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 又は $R^{10}$ については、それぞれ、上述の $R^{1a} \sim R^{5a}$ 、 $R^{7a}$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{9a}$ 又は $R^{10a}$ で挙げられる置換基が採用される。

#### 【0052】

$R^6$ 及び $R^{11}$ で表される式： $-\text{CH}_2\text{R}^{12}$  ( $R^{12}$ は、少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す)において、 $R^{12}$ としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_5$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2$ 等の少なくとも1つの水素がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のものがより好ましい。

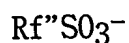
#### 【0053】

本発明の常温溶融塩としては、2種類の常温で固体である有機塩を混合して得られるものが好ましい。2種類の有機塩としては、一方の有機塩が一般式：



(式中、 $\text{Rf}$ 及び $\text{Rf}'$ は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)

で表されるアニオン部分を有し、他方の有機塩が一般式：



(式中、 $\text{Rf}''$ はポリフルオロアルキル基を表す)

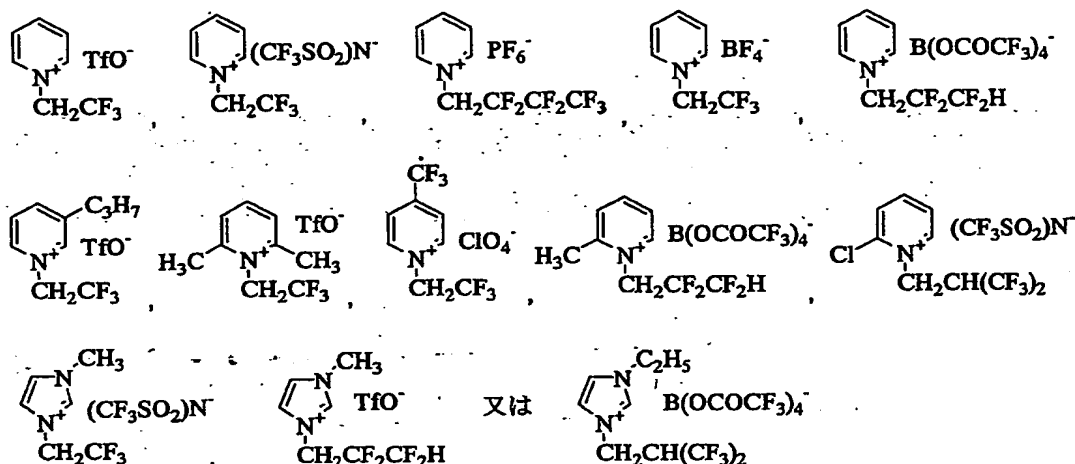
で表されるアニオン部分を有しているものが好適なものとして例示される。

#### 【0054】

本発明の原料である有機塩として、より好ましくは以下のものが例示される。

#### 【0055】

## 【化 14】



## 【0056】

本発明の常温溶融塩の製造方法

本発明の常温溶融塩の原料である式 (I) ~ 式 (VI) で表される有機塩は、例えば、Inorg. Chem. (1996) 35, 1168、Bull. Chem. Soc. Jpn., (1991) 64, 2008等に記載の方法を用いて合成することができる。有機塩が固体である場合は、洗浄、再結晶等の簡便な操作で有機物、無機物等の不純物を除くことができ、極めて精製が容易である。そのため、これらの有機塩を原料として純度の高い本発明の常温溶融塩を得ることができる。

## 【0057】

本発明の常温溶融塩は、アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩を混合して製造される。製造にあたり、式 (I) ~ 式 (VI) から選択される2種以上の有機塩の配合比は、特に限定されるものではなく、混ぜ合わせて均一な液体となる配合比を適宜選択できる。より低い凝固点を有する常温溶融塩を得るためには、2種以上の有機塩を混合する場合、各有機塩を等量程度混合するのが好ましい。

## 【0058】

本発明の常温溶融塩の凝固点は、原料である有機塩の種類や配合比によって変化するが、最も凝固点の低い有機塩の凝固点に対し、通常、10℃程度、好ましくは20℃程度、さらに好ましくは50℃程度降下する。例えば、式 (V) 及び

式 (VI) からなる群から選ばれる 2 種の常温で固体の有機塩を等量程度混合して得られる常温溶融塩については、通常、凝固点の低い有機塩に対し、50～150℃程度凝固点が降下する。

#### 【0059】

有機塩の混合方法は特に限定はなく、乳鉢を用いて混合する方法、攪拌機で混合する方法、又は加熱しながら混合する方法等の公知の方法を採用することができる。また、本発明の常温溶融塩を非水系電池の電解質等に用いる場合は、水分の混入を避けるため、乾燥雰囲気下で混合することが好ましい。

#### 【0060】

得られる本発明の常温溶融塩は、蒸気圧がほとんどなく、耐熱性が高く、凝固点の低いため液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高く、しかも、分子内にフッ素を含有している場合は、特に難燃性が高くなり低粘度であるという特徴を有する。

#### 本発明の常温溶融塩の用途

本発明の常温溶融塩は、上記の特性を有するため、リチウムイオン（一次または二次）電池の電解質又は電解液として、単独で又は通常電解液に用いられる溶媒と混合して用いることができる。通常電解液に用いられる溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル等の公知の非水有機溶媒が挙げられる。この溶媒に、本発明の常温溶融塩を電解質又は電解液の一部として加えて電解液とすることができる。また、本発明の常温溶融塩からなる電解液に、 $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_3\text{F}_7)_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のリチウム塩を電解質として加えることもできる。これらリチウム塩の電解質の濃度は特に限定されるものではないが、通常 0.5 mol/L から 1.5 mol/L が実用的であり、この電解液は当然のことながら、水分が 10 ppm 以下のものを用いることが好ましい。



## 【0061】

上記電解質および本発明の常温溶融塩は、例えば文献J. Electrochem. Soc., (2000) 147, 34に記載されるように、リチウムイオン伝導性を有する非水溶液用電解質として、及びこれをポリマーマトリックスで固定したゲル電解質として用いることができる。

## 【0062】

本発明の常温溶融塩のうち、とりわけ混合する前の有機塩が常温で固体の場合は、再結晶などの精製が可能となり精製後は不純物として無機塩を全く含まないので、高い純度が要求される上述のリチウムイオン（一次または二次）電池電解質又は電解液として特に好適に使用できる。

## 【0063】

リチウムイオン（一次または二次）電池の正極、負極、セパレータなどは、公知のものがそのまま使用できる。

## 【0064】

電池の形状としては、例えば、円筒型、角型、コイン型、フィルム状等を挙げることができる。

## 【0065】

負極材料としては、例えば、リチウム金属およびその合金、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料や高分子材料、金属酸化物などのリチウムインターカレート化合物等が挙げられる。

## 【0066】

正極材料としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ などのリチウムと遷移金属の複合酸化物や、高分子材料等が挙げられる。

## 【0067】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等の高分子材料の多孔膜や、本発明の電解液を吸蔵して固定化する高分子材料（いわゆるゲル電解質）等を用いることができる。

## 【0068】

集電体の材料としては、例えば、銅、アルミ、ステンレススチール、チタン、

ニッケル、タングステン銅、炭素材料等が用いられ、その形状は、箔、網、不織布、パンチドメタル等が挙げられる。

#### 【0069】

また、本発明の常温溶融塩は、種々の有機合成反応の溶媒として用いることができる。本発明の常温溶融塩は水への溶解性が低く、特に、常温溶融塩を構成する有機塩の対アニオンを、 $\text{Rf}''\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)\text{N}^-$  ( $\text{Rf}$ 、 $\text{Rf}'$  及び  $\text{Rf}''$  は前記に定義される通りである)、 $\text{Ph}_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{B}^-$ 、 $[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\text{B}^-$  等とした場合は、水に対する溶解性が極端に低下する。そのため、例えば、水相及び本発明の常温溶融塩からなる二相系反応場を構築することが可能となる。また、本発明の常温溶融塩は、極性の低い有機溶媒（例えば、トルエン、酢酸エチル、ジエチルエーテル等）に難溶性であるため、有機溶媒／水／常温溶融塩からなる三相系反応場の構築も可能となる。また、本発明の常温溶融塩は耐熱性が高いため、広い温度範囲において反応条件を選択することも可能である。さらに、後述するように、本発明の常温溶融塩は、反応溶媒として用いた後、引き続き後述の分離精製の抽出溶媒としても利用できる。

#### 【0070】

また、本発明の常温溶融塩は、有機合成反応における分離精製の抽出溶媒として用いることができる。例えば、触媒（例えば、金属触媒等）を用いた反応混合液の後処理工程において、反応溶媒を留去した後、残渣にエーテル及び本発明の常温溶融塩を加えると、反応生成物はエーテル相に保持され、金属触媒は本発明の常温溶融塩相に保持される二相系となる。そのため、生成物と触媒との分離精製が極めて容易となる。しかも、反応によっては、常温溶融塩に保持される触媒は活性を失うことなくリサイクル使用が可能となるため、本発明の常温溶融塩は環境調和型溶剤としても極めて有用である（例えば、化学、vol.56, No.5, (2001)を参照）。

#### 【0071】

さらに、本発明の常温溶融塩は、上述したように耐熱性が高く液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高いため、メッキの電解液としても利用できる。

#### 【0072】

本発明の常温溶融塩は、その他にも燃料電池、色素増感型太陽電池、生物電池、キャパシター、電気粘性流体、蓄熱媒体、触媒などに用いることができる。

#### 【0073】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩を混合することにより、著しい結晶析出点降下（凝固点降下）が生じ、より凝固点の低い液体の混合有機塩（常温溶融塩）を得ることができる。

#### 【0074】

アニオン部分又は有機物であるカチオン部分のいずれか又はいずれもが同じであれば、異なる2種類の有機塩を混合してもその結晶析出点降下（凝固点降下）の効果は極めて低く、常温で液体とはならない（例えば、比較例1、2及び3では、同じアニオン部分を有する2種類の有機塩を混合、比較例4では同じカチオン部分を有する2種類の有機塩を混合）。これに対し、カチオン部分だけではなく、アニオン部分も異なる場合は著しい結晶析出点降下（凝固点降下）の効果が現れ、液状化する（例えば、実施例2と比較例3を対比）を示すことを見出した。

#### 【0075】

また、これら混合する有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であってもよい。常温で固体の有機塩を混合することにより結晶析出点降下（凝固点降下）が生じ、常温で液体の混合有機塩（常温溶融塩）を得ることができる。この場合、原料の有機塩は常温で固体であるため、再結晶等で精製し容易に有機塩の純度を高めることができる。該有機塩を混合することにより高い純度をもつ本発明の常温溶融塩を得ることができる。

#### 【0076】

本発明の常温溶融塩は、単一組成の常温溶融塩に比し、凝固点（結晶析出点）が飛躍的に低下し、広い温度範囲で液体状態を維持できるため、広範な用途への応用が期待される。また、有機塩の種類や配合比を調節することにより、単一組成の常温溶融塩では達成できなかった、種々の用途に応じたバリエーションに富

んだ常温溶融塩を製造することができる。

【0077】

以上の性質を有する本発明の常温溶融塩は、高い純度が要求される非水系電池の電解液又は電解液として好適に利用できる。しかも、本発明の常温溶融塩は凝固点が極めて低いため、低温特性に優れた電池を製造することができる。

【0078】

また、本発明の常温溶融塩は、種々の有機合成反応の溶媒、有機合成における分離精製の抽出溶媒として用いることもできる。

【0079】

さらに、本発明の常温溶融塩は、耐熱性が高く液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高いため、種々のメッキの電解液としても利用できる。

【0080】

本発明の常温溶融塩は、その他にも燃料電池、色素増感型太陽電池、生物電池、キャパシター、電気粘性流体、蓄熱媒体、触媒などに用いることができる。

【0081】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

A. 原料の有機塩の合成

参考例 1

1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

【0082】

3-メチルピリジン (5 mmol、487  $\mu$ L) 及び 2, 2, 2-トリフルオロエチル トリフルオロメタンスルホネート (5 mmol、1.16 g) を 1, 1, 1-トリクロロエタン (2 mL) 中で 1.5 時間加熱還流した。層分離した反応溶液を分液し、生成物を 1, 1, 1-トリクロロエタン (2 mL) で洗浄し、真空乾燥することにより、茶色固体を得た (865 mg、53.2%)。融点: 67.7-68.9  $^{\circ}$ C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  2.55 (s, 3H), 5.29 (q,  $J=8.2$ , 2H), 8.04 (dd,  $J=6.2$ , 8.0, 1H), 8.50 (d,  $J=8.0$ , 1H), 8.62 (d,  $J=6.2$ , 1H), 8.64 (s, 1H).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  -78.08 (s, 3F), -70.46 (t,  $J=8.2$ , 3F).

#### 参考例 2

1 - (2, 2, 2-トリフルオロエチル) - 4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

#### 【0083】

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 99%。融点: 100.0 - 101.0  $^{\circ}\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  2.68 (s, 3H), 5.29 (q,  $J=8.5$ , 2H), 7.96 (d,  $J=6.5$ , 2H), 8.62 (d,  $J=6.5$ , 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  -78.11 (s, 3F), -70.80 (t,  $J=8.5$ , 3F).

#### 参考例 3

1 - (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) - 2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

#### 【0084】

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 99%。融点: 79.0 - 80.5  $^{\circ}\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$  (アセトン- $d_6$ ):  $\delta$  3.09 (s, 3H), 5.71 (t,  $J=15.6$ , 2H), 6.76 (tt,  $J=5.2, 4.7$ , 1H), 8.18-9.19 (m, 4H).

$^{19}\text{F-NMR}$  (アセトン- $d_6$ ):  $\delta$  -137.71 (dt,  $J=4.3, 52.2$ , 2F), -120.80 ~ -120.50 (m, 2F), -78.25 (s, 3F).

#### 参考例 4

1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) イミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

#### 【0085】

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 94%。融点: 51.0 - 51.9  $^{\circ}\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$  (アセトン- $d_6$ ):  $\delta$  4.15 (s, 3H), 5.42 (q,  $J=8.6$ , 2H), 7.85-7.95 (m,

2H), 9.34 (s, 1H).

$^{19}\text{F}$ -NMR (アセトン- $d_6$ ):  $\delta$  -79.18 (s, 3F), -71.53 (t,  $J=8.6$ , 3F).

#### 参考例 5

1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [ (トリフルオロメチル) スルホニル] アミドの合成。

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から合成した 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (4.8 mmol, 1.50 g) と  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (4.8 mmol, 1.38 g) を水 (7.2 mL) 中で 70℃、4 時間加熱した。層分離した反応溶液を分液し、生成物を 1, 1, 1-トリクロロエタン (2 mL) 及び水 (2 mL) で洗浄し、真空乾燥することにより、白色固体を得た (1.87 g, 88%)。融点: 38.3-38.8℃。

$^1\text{H}$ -NMR (アセトン- $d_6$ ):  $\delta$  5.93 (q,  $J=8.2$ , 2H), 8.43-9.50 (m, 5H).

$^{19}\text{F}$ -NMR (アセトン- $d_6$ ):  $\delta$  -78.97 (s, 6F), -70.91 (t,  $J=8.2$ , 3F).

#### 参考例 6

1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -4-メチルピリジニウム ビス [ (トリフルオロメチル) スルホニル] アミドの合成。

#### 【0086】

参考例 5 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 71.9%。融点: 60.3-61.1℃。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  2.71 (s, 3H), 5.27 (q,  $J=8.2$ , 2H), 7.98 (d,  $J=6.5$ , 2H), 8.59 (d,  $J=6.5$ , 2H).

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  -78.95 (s, 6F), -70.79 (t,  $J=8.2$ , 3F).

### B. 本発明の常温溶融塩の製造

#### 実施例 1

乾燥雰囲気下、乳鉢に 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [ (トリフルオロメチル) スルホ

ニル] アミド (30 mg) を十分混ぜ合わせるにより、常温で無色透明の液体を得た。

#### 【0087】

##### 実施例 2

実施例 1 の方法に従い、1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [ (トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせるにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

#### 【0088】

##### 実施例 3

実施例 1 の方法に従い、1- (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) -2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [ (トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせるにより、常温で無色透明の液体を得た。

#### 【0089】

##### 実施例 4

実施例 1 の方法に従い、1-メチル-3- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) イミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [ (トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせるにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

#### 【0090】

##### 実施例 5

実施例 1 の方法に従い、1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -4-メチルピリジニウム ビス [ (トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を十分混ぜ合わせるにより、常温

で淡黄色透明の液体を得た。

【0091】

実施例 6

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)-2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を十分混ぜ合わせることで、常温で無色透明の液体を得た。

【0092】

実施例 7

乾燥雰囲気下、乳鉢に 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg)、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg)、及び 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を十分混ぜ合わせることで、常温で無色透明の液体を得た。

【0093】

実施例 8

実施例 1 の方法に従い、1-メチル-2-エチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせることで、常温で無色透明の液体を得た。

【0094】

1-メチル-2-エチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの凝固点は、本測定法により、-39℃を示した。

【0095】

実施例 9

実施例 1 の方法に従い、1-メチル-2-エチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロ



ロエチル) イミダゾリウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30mg) を混ぜ合わせるにより、常温で無色透明の液体を得た。

【0096】

1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) イミダゾリウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミドの凝固点は、本測定法により、 $-66^{\circ}\text{C}$ を示した。

【0097】

実験例 1 (凝固点の測定)

実施例 1～7 で得られた常温溶融塩の凝固点の測定を行った。測定は、常温溶融塩をアルゴン雰囲気下の密閉容器に入れ、 $-2 \sim -3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して行い、常温溶融塩が結晶化した時の温度を凝固点とした。測定結果を表 1 に示す。

【0098】

【表 1】

表 1 各常温溶融塩の凝固点

実施例	凝固点 ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	$-87.0$
2	$-60.0$
3	$-78.7$
4	$-85.0$
5	$-72.7$
6	$-72.8$
7	$<-90.0$
8	$<-90.0$
9	$<-90.0$

【0099】

表 1 に示すように、各常温溶融塩は極めて低い凝固点を示すことが分かった。

【0100】

比較例 1

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

【0101】

比較例 2

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

【0102】

比較例 3

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

【0103】

比較例 4

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、2種類の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示す常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途を提供することを目的とする。

【解決手段】 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩の混合物からなり、元のいずれの有機塩よりも低い融点又は凝固点を示すことを特徴とする常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途等に関する。

【選択図】 なし

特願 2003-027251

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社